

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

N° 10

DES

SELS DOUBLES HALOÏDES

SELS HALOÏDES DOUBLES DE PLOMB ET D'AMMONIUM

THÈSE

Presentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le **Novembre 1896**

PAR

H. FONZES-DIACON

Né à Montpellier, le 10 avril 1868

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

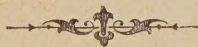
LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE ET DE LA VILLE DE MONTPELLIER

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHARMACIE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe, Diplôme supérieur



MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

Ancien Hôtel de la Faculté des Sciences

M DCCC XCVI

Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

F. JEANJEAN (✱ I. P. ✱), directeur.	Chimie analytique et Toxicologie.
L. COURCHET (I. P. ✱)	{ Histoire naturelle des médicaments Botanique
G. MASSOL (I. P. ✱).	Physique.
F. GAY (I. P. ✱)	Pharmacie.
C. ASTRE (A. ✱)	Chimie générale.

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

IMBERT, chargé du cours.	Chimie minérale.
JADIN, chargé du cours	Minéralogie et Hydrologie.
PLANCHON, chargé du cours.	Matière médicale.
PLANCHON, agrégé	Organographie.
JADIN, agrégé	Pharmacie galénique.

Agrégés

MM. PLANCHON (A. ✱).

JADIN (A. ✱).

IMBERT (A. ✱), chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ✱).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✱).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE

DE

J.-E. DIACON

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

H. FONZES-DIACON.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
SELS DOUBLES HALOÏDES

HALOÏDES DOUBLES DE PLOMB ET D'AMMONIUM

INTRODUCTION

C'est un fait bien connu que les haloïdes métalliques peuvent s'unir entre eux pour former de nouveaux corps parfaitement définis désignés sous le nom de *sels haloïdes doubles*.

Cette dénomination ne comporte aucune hypothèse sur leur constitution intime ; elle ne montre en rien comment l'union peut s'être faite entre deux molécules ne renfermant en apparence aucune valence libre.

Von Bonsdorff (1), le premier, a essayé d'établir une théorie à ce sujet, et, dans une lettre adressée à Gay-Lussac en décembre 1826, il s'exprime de la façon suivante : « En réfléchissant sur la grande analogie qui existe entre l'oxygène et quelques autres corps électro-négatifs par excellence, tels que le chlore, l'iode,

(1) Von Bonsdorff. — Ann. phys. chim., t. XXXIV, p. 142 (1826).

etc., surtout par le phénomène du feu ou la combustion qui a lieu quand ces éléments se combinent à d'autres corps simples, et par la propriété que possèdent les mêmes éléments, dans nombre de cas, de gazéifier ces corps, il m'a paru très naturel, au moins très probable, que les combinaisons de ces éléments avec les autres corps électro-négatifs, de même que les combinaisons de l'oxygène, donneraient naissance à des corps composés analogues aux acides, et que leurs combinaisons avec les corps simples électro-positifs produiraient des composés analogues aux bases salifiables.»

Dans cette même année, Boullay (1) revient à cette conception dans les termes suivants : « Je vais chercher à poser la question nettement et dans toute la simplicité qu'elle paraît avoir réellement. Lorsque l'oxygène se combine avec un autre corps, il en résulte généralement un composé doué d'une tendance acide ou basique. L'union de deux composés de ce genre donne naissance à des sels plus ou moins bien définis. L'idée de sel se rapporte donc toujours à l'union de deux corps composés eux-mêmes. Sous ce point de vue, les chlorures, les iodures, les sulfures, ne sont point des sels et ressemblent théoriquement aux oxydes d'une manière qui paraîtra tout-à-fait évidente à quiconque voudra bien examiner avec attention l'ensemble des travaux qui concernent ces corps. Ce rapprochement admis, les combinaisons de tous ces corps entre eux donnent naissance à diverses séries faciles à caractériser. En effet, si d'un côté rien ne s'oppose à l'union des oxacides et des oxydes, de l'autre aucune réaction particulière ne pourra troubler non plus l'union des sulfures entre eux, des chlorures entre eux, et tous ces composés devront être classés ensemble comme de véritables sels.»

A la fin de cette étude, il tire la conclusion suivante : « Les

(1) Boullay.— Ann. phys. chim., t. XXXIV, p. 142 (1826).

iodures métalliques peuvent se partager en iodures acides et en iodures basiques, et l'union de ces deux corps donne naissance à de véritables sels.»

Mais ces vues théoriques nouvelles ne furent acceptées ni par Liebig (1) ni par Berzelius (2) qui, se renfermant dans une définition trop étroite, ne purent accepter qu'un sel fût autre chose qu'un sel.

Ce raisonnement nous empêcherait d'admettre que l'hydrate d'alumine, étant une base, puisse jouir de propriétés acides vis-à-vis de la potasse.

Le chimiste américain Hare, dans un compendium publié en 1840, partage les vues de Boullay et admet l'existence des chlorosels, des bromosels, etc., analogues aux oxysels ; et, afin de ne pas être en contradiction avec les définitions de l'acide et de la base, il propose les définitions nouvelles suivantes : « Lorsque deux composés capables de se combiner ensemble pour en former un troisième, ont un élément commun aux deux, et qu'un de ces composés préfère le pôle positif, l'autre le pôle négatif d'une pile de Volta, on peut appeler le premier un acide, le second une base. »

Enfin, le professeur Ira Remsen (3), dans un premier article paru dans l'*American chemical journal* en 1889, et, plus tard dans un deuxième article paru dans le même journal en 1892, reprend toute la théorie des sels haloïdes doubles et montre que la façon de voir de Boullay est parfaitement justifiée.

L'examen des nombreux sels doubles préparés jusqu'ici (plus de quatre cents exemples) lui a permis d'émettre quelques théories nouvelles, que je me propose de relater brièvement dans cette introduction.

(1) Liebig.— Ann. phys. et chim., t. XXXV, p. 68 (1827).

(2) Berzelius.— Jahresbericht, vol. VIII, p. 138.

(3) Remsen.— Am. chem. jour., t. XI, p. 201, et t. XIV, p. 81.

Il rappelle d'abord que non seulement les haloïdes métalliques peuvent s'unir aux haloïdes alcalins ou alcalino-terreux, mais encore que les haloïdes métalloïdiques, tels que ceux du soufre, du sélénium, du phosphore, etc., peuvent réagir de la même façon sur les haloïdes alcalins.

Voilà donc une première analogie entre les haloïdes métalliques et les haloïdes des éléments dits acides. De plus, on ne connaît pas de sel double renfermant deux métaux alcalins ; il y a donc une différence très nette entre les haloïdes métalliques et les haloïdes alcalins.

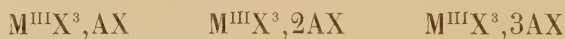
Rensen examine alors successivement les haloïdes doubles formés par l'action d'un haloïde d'un métal bivalent sur un haloïde alcalin et en déduit l'existence de deux séries de composés répondant aux formules générales :



Exemples :



Les haloïdes des métaux trivalents donneraient trois groupes répondant aux formules générales :



Exemples :



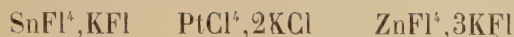
Les haloïdes des métaux quadrivalents donneraient quatre groupes répondant aux formules générales :



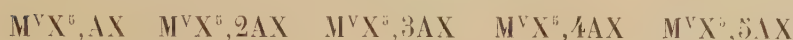
(1) M^{II} représente un métal bivalent, X un halogène quelconque, A un métal alcalin.

(2) C. Astre. — Thèse sur quelques iodures doubles de bismuth et de potassium, 1890.

Exemples :



Enfin les haloïdes des métaux pentavalents donneraient cinq groupes répondant aux formules générales :



Exemples :



On ne connaît que peu d'exemples des deux derniers groupes, et encore répondent-ils à des formules beaucoup plus compliquées que celles données.

D'après Remsen, tous les sels haloïdes doubles doivent figurer dans ces divers groupes ; il en excepte pourtant les sels dans lesquels entrent des composés azotés ou ammoniacaux, tout en faisant remarquer que, pourtant, beaucoup d'entre eux y trouvent leur place ; mais quelques autres paraissent avoir des formules bien plus compliquées.

Il explique ces exceptions en attribuant à l'azote une propriété propre qui rendrait la formation de ces composés possible.

Cette manière de voir me paraît justifiée, lorsqu'on l'applique à l'azote figurant dans un radical comme élément trivalent pouvant jouer, par excitation de sa valence, le rôle d'élément pentavalent. Ainsi, le ferrocyanure de potassium $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^4$, dont la formule peut s'écrire $\text{Fe}(\text{CN})^3, 4\text{CNK}$, ne peut figurer dans aucun des groupes admis, et l'existence de ce composé peut être attribuée à une excitation de la valence de l'azote.

Mais lorsque l'azote figure dans un haloïde ammoniacal, c'est-à-dire ne présente plus aucune valence latente, il me semble que ce sel doit se comporter absolument comme un haloïde alcalin quelconque et donner un sel haloïde double

ayant une place bien définie dans les groupes dont nous avons admis l'existence.

C'est sous l'influence de cette manière de voir que j'ai entrepris les recherches qui font l'objet de ce travail ; les résultats que j'ai obtenus paraissent, tout au moins pour le plomb, confirmer l'analogie absolue des haloïdes ammoniacaux et des haloïdes alcalins dans la formation des sels haloïdes doubles.

De la première partie de son étude, Remsen tire une loi générale sur la formation des sels haloïdes doubles et la formule dans les termes suivants : « Quand un haloïde d'un élément métallique se combine avec un haloïde d'un métal alcalin pour former un sel double, le nombre de molécules du sel alcalin qui s'ajoute à une molécule de l'autre haloïde n'est jamais plus grand et est généralement plus petit que le nombre d'atomes halogènes contenus dans ce dernier. »

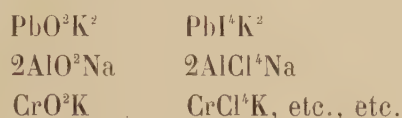
A la vérité, quelques sels doubles diffèrent des formules fondamentales données ; mais Remsen admet qu'il y a entre eux et les sels doubles simples la même relation que celle qui existe entre les sels des polyacides formés par l'union de plusieurs molécules d'acides et les sels simples.

Le seul composé faisant réellement exception à cette loi est le chlorure double $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 4\text{KCl}$; mais cette exception provient sans doute de ce que l'un des corps qui constitue ce sel double est un composé non saturé.

Dans une seconde partie de son importante publication, le professeur Remsen reprend la théorie de Boullay et s'efforce d'apporter de nouveaux arguments en sa faveur. Il rappelle que beaucoup d'hydrates métalliques et, en particulier, ceux de l'aluminium, du chlore, du platine et du plomb, se dissolvent dans les hydroxydes des métaux alcalins ou alcalinoterreux en formant des sels composés. Ces sels dérivent parfois de l'hydrate normal ; ainsi $\text{Pb}(\text{OH})^2$ se dissout dans la potasse en

donnant $\text{Pb}(\text{OK})^2$; mais généralement ils dérivent d'un anhydride particulier de cet hydrate ; ainsi les aluminates dérivent d'ordinaire de l'hydrate 2AlO.OH , et non de l'hydrate normal $2\text{Al}(\text{OH})^3$, par substitution d'un élément plus fortement basique à l'hydrogène de l'oxhydrile restant ; les chromites dérivent de l'hydrate particulier CrO.OH , exemple CrO^2K .

En rapprochant de ces composés quelques-uns des sels haloïdes doubles les mieux connus, l'analogie parfaite qui existe entre la constitution de ces sels et celle des oxysels ressort très nettement :



Je crois pouvoir ajouter que les travaux de MM. Engel (1) et Ditte (2) rendent l'analogie signalée par Remsen encore plus évidente. Dans une série de mémoires publiés dans les *Annales de Physique et de Chimie*, sur la solubilité des chlorures en présence de l'acide chlorhydrique, ces chimistes signalent l'existence d'un certain nombre de chlorures acides qui peuvent évidemment se rapprocher des hydrates acides dont nous parlions plus haut.

Ainsi de l'hydrate acide PbOH.OH , on peut rapprocher le chlorure acide $\text{CuCl}^2\text{H.Cl}^2\text{H}$, dont on peut faire dériver $\text{Cu}(\text{Cl}^2\text{Cl}^2)\text{K}^2$, analogue à $\text{Pb}(\text{OO})\text{K}^2$.

Dans ce même groupe de chlorures acides, on trouve les deux composés :



qui peuvent être considérés comme les types des chloroacides

(1) Engel. — Ann. Phys. Chim., t. XIII, p. 370.

(2) Ditte. — Ann. Phys. Chim., 5^e série, t. XXII, p. 551.

dérivés des éléments métalliques bivalents ; leurs sels répondraient aux formules types citées plus haut :



On trouve encore le composé $SbCl^5, 5HCl$, qui peut être considéré comme le chloracide type du groupe :



Enfin l'analogie qui existe entre les oxysels et les chlorosels est complètement établie par ce fait que leur mode d'obtention est identique.

En effet, on obtient un oxysel en faisant réagir un oxyde acide sur un oxyde basique, soit par voie sèche, soit par voie humide ; de même, dans des conditions semblables, les haloïdes métalliques agissent sur les haloïdes alcalins et donnent des haloïsels.

Ce dernier rapprochement amène forcément à la conception du chlorure acide et du chlorure basique, et permet d'écrire parallèlement les systèmes d'équation suivants :



Le phénomène qui préside à la formation du sel double serait donc de la même espèce que celui qui préside à la formation du sel oxygéné. Remsen en tire la conclusion suivante : « Deux atomes halogènes agissant ensemble peuvent jouer le même rôle que l'atome d'oxygène appelé *unissant* joue dans le sel oxygéné. »

Ces deux atomes halogènes doivent évidemment être considérés comme trivalents ; ils constitueraient le groupement

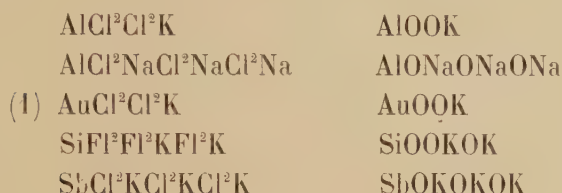


Ce ne serait pas là une idée nouvelle. Naquet, dans ses

Principes de Chimie, donne au composé formé par l'union du chlorure de potassium et du chlorure d'argent, la formule :



Dans cette hypothèse, la constitution de quelques-uns des sels doubles les mieux connus peut être représentée par les formules suivantes, à l'aide desquelles l'analogie entre ces sels et les sels oxygénés ressort très nettement :



Tout ce qui vient d'être dit se rapporte aux sels haloïdes doubles à formes fondamentales simples, c'est-à-dire dans lesquels n'entre qu'une seule molécule de l'haloïde acide ; mais il en est d'autres dont la forme paraît, au premier abord, plus compliquée, car ils renferment plusieurs molécules de l'haloïde acide.

Ainsi à côté de la forme simple AuCl^4K on trouve la forme complexe $2\text{AuCl}^3, \text{KCl}$ ou $\text{Au}^2\text{Cl}^7\text{K}$; à côté de $\text{BiCl}^3, 3\text{NaCl}$, on trouve $3\text{BiCl}^3, 2\text{KCl}$ ou $\text{Bi}^3\text{Cl}^{11}\text{K}^2$.

Remsen explique la constitution de ces composés par une théorie identique à celle que l'on donne pour expliquer l'existence des sels des polyacides. Il admet, par exemple, que la formule la plus générale de l'acide chloroaurique étant AuCl^4H , la formule plus complexe $\text{Au}^2\text{Cl}^7\text{H}$ en dérive par perte d'acide chlorhydrique :



(1) Tableau donné par Remsen.

De même le sel $\text{Bi}^3\text{Cl}^{11}\text{K}^2$ dériverait de l'acide $\text{Bi}^3\text{Cl}^{11}\text{H}^2$, qui se rattache à l'acide normal BiCl^6H^3 de la façon suivante :



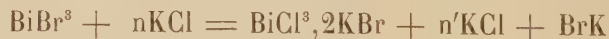
Enfin il reste un dernier groupe de sels haloïdes doubles à examiner, comprenant les corps formés par l'union de deux molécules de sels haloïdes à halogènes différents : c'est le groupe des sels doubles mixtes.

Remsen en parle à peine pour la raison qu'on en connaît fort peu et qu'ils ont été mal étudiés. Il signale le corps $\text{SbCl}^3, 3\text{KBr}$ obtenu par Atkinson (1) soit par l'action du chlorure d'antimoine sur le bromure de potassium, soit, indifféremment, par l'action du bromure d'antimoine sur le chlorure de potassium, et montre qu'on peut écrire sa formule de deux façons différentes :



mais rien ne vient prouver qu'il faille accepter plutôt une de ces formules que l'autre. En effet, le rapport des éléments halogènes étant de 1 à 1, il paraît bien difficile de savoir s'il y a eu permutation des éléments ou non.

Pourtant la littérature chimique relate encore quelques exemples de sels mixtes : Atkinson (2) a pu obtenir, en dissolvant du bromure de bismuth dans une solution concentrée de chlorure de potassium, un sel auquel il attribue la formule $\text{BiCl}^3, 2\text{KBr}$. Cette réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :



(1) Atkinson. — Chim. soc., t. XLIII, p. 292.

(2) *Id.* — *Loc. cit.*

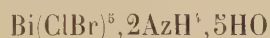
Ici, la permutation des éléments paraît plus évidente ; le nouvel haloïde acide formé s'est uni avec le nouvel haloïde basique, qui, pourtant, se trouve être en moins grande proportion que le premier haloïde basique dans la solution.

Il est vrai que rien ne prouve qu'il faille adopter la formule d'Atkinson $\text{BiCl}^3, 2\text{KBr}$; il vaudrait peut-être mieux écrire ce corps $\text{Bi}(\text{Cl}^3\text{Br}^2)\text{K}^2$.

Nicklès (1), en faisant réagir du brome et du bismuth en poudre sur une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, avait obtenu un sel mixte analogue au composé :



auquel il donna la formule :



ne faisant ainsi aucune hypothèse sur sa constitution.

• Plus récemment, Field (2) a pu isoler deux autres sels haloïdes mixtes, dans lesquels la permutation des halogènes paraît n'être que partielle. Ayant fait dissoudre une molécule de chlorure de bismuth dans une solution d'une molécule de bromure de potassium, il a obtenu le composé $\text{BiBrCl}^4\text{K}^2$; en prenant les mêmes proportions de bromure de bismuth et de chlorure de potassium, il a obtenu des cristaux semblables aux précédents, mais répondant à la formule $\text{BiClBr}^4\text{K}^2$.

Il a encore isolé, en remplaçant les haloïdes potassiques par les haloïdes ammoniacaux, le composé $\text{Bi}(\text{Cl}^3\text{Br}^3)(\text{AzH}^4)^3$ répondant au sel d'Atkinson $\text{Sb}(\text{Cl}^3\text{Br}^3)\text{K}^3$.

Il faudrait joindre à ces sels mixtes les chlorocyanures,

(1) Nicklès. — Ann. Phys. Chim., t. XL, p. 191.

(2) Field. — Chem. Soc., t. LXIII, p. 540 (1893).

bromocyanures et iodocyanures de mercure et de potassium étudiés par Berthelot (1).

J'ai obtenu moi-même quelques sels haloïdes, doubles mixtes ; mais les exemples en sont trop peu nombreux pour qu'on puisse espérer tirer de leur comparaison quelque éclaircissement sur leur constitution intime. Tout ce qu'on peut dire actuellement, c'est qu'ils paraissent suivre, comme les sels correspondants simples, la loi de Remsen.

(1) Berthelot. — Ann. chim. phys., t. XXIX (3^e série), p. 223.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES SELS HALOÏDES DOUBLES DE PLOMB ET D'AMMONIUM

J'ai préparé toute une série de sels haloïdes doubles en faisant réagir les haloïdes du plomb sur des solutions plus ou moins concentrées d'haloïdes ammoniacaux.

Ces solutions dissolvent en général avec une assez grande facilité les haloïdes plombiques, et le refroidissement lent des liqueurs donne des dépôts plus ou moins abondants de sels doubles bien cristallisés.

La purification de ces cristaux est l'opération la plus importante de la préparation de ces sels. Comme ils se forment au sein de liqueurs très concentrées, les eaux mères qui les imprègnent laissent déposer par refroidissement les sels dont elles sont saturées, et les résultats analytiques ne sont jamais concordants. Il est impossible d'avoir recours à la cristallisation fractionnée, car l'eau les décompose.

Ditte (1), qui a étudié la décomposition par l'eau de l'iodure double de potassium et de plomb, a reconnu qu'elle suivait les lois de la dissociation, c'est-à-dire qu'à toute température, la dissolution qui surnage le sel double sans le décomposer renferme une quantité minimum et bien déterminée d'iodure alcalin. Il a dressé une table des quantités d'iodure qui limitent cette dissociation à diverses températures. Or, si on

(1) Ditte.— C. R., t. LXLII, p. 1343.

examine ces poids, on s'aperçoit qu'ils sont bien inférieurs à ceux qui seraient nécessaires pour saturer un même volume d'eau à une même température. Ainsi, à 14°, 160 grammes d'iodure de potassium par litre suffisent pour arrêter la dissociation de l'iodure double, alors qu'un égal volume d'eau, à la même température, dissoudrait environ 1,390 grammes du même sel.

Cette observation m'a permis d'arriver à la purification presque complète de la plupart des sels doubles ; car elle prouve que si on ne peut laver les corps obtenus à l'eau chaude sans les décomposer, on peut facilement les laver avec des solutions d'haloïdes alcalins, bien moins concentrées que les solutions mères, et enlever de cette façon l'excès de sel alcalin ou plombique.

Les cristaux se trouvent ainsi imprégnés d'une eau mère non saturée et qui ne cristallise pas par le refroidissement ; on les en débarrassera très facilement, soit en les exprimant entre des doubles de papier filtre, soit en les étalant sur des plaques de porcelaine poreuses.

ANALYSE

Tous les corps que j'ai préparés contiennent les mêmes éléments métalliques, plomb et ammonium, et des éléments métalloïdiques très voisins ; il est donc rationnel d'exposer tout d'abord les méthodes analytiques qui m'ont permis d'établir leur composition :

1° *Dosage du plomb.* — Cet élément a été dosé à l'état de sulfate de plomb, en conduisant l'opération de la manière suivante :

On prend 1 gramme environ du sel à analyser et on le traite,

dans une capsule de porcelaine, par 7 ou 8 cc. d'acide sulfurique ; on chauffe légèrement, pour éviter toute déperdition de la substance, jusqu'à évaporation totale de l'excès d'acide, on porte au rouge sombre pour volatiliser le sulfate ammonique, et on pèse.

Cette opération directe permet d'éviter la réduction si facile du sulfate de plomb par les matières organiques.

2° Dosage de l'ammoniaque. — Ce dosage s'effectue en déplaçant l'ammoniaque par de la potasse et en la recueillant dans une solution titrée d'acide sulfurique.

Afin d'éviter les absorptions si fréquentes dans ce mode opératoire, j'ai employé l'appareil d'Aubin, auquel j'ai apporté quelques modifications. Voici la description de l'appareil modifié :

Un ballon d'une capacité d'un litre est mis en communication, à l'aide d'un bouchon percé de deux trous, d'une part, avec le serpentin en étain de l'appareil d'Aubin ; d'autre part, avec un tube de verre pouvant être relié, à l'aide d'un raccord en caoutchouc muni d'une pince, soit à la douille d'un petit entonnoir, soit à la prise d'air d'une soufflerie hydraulique.

L'appareil étant convenablement disposé, on introduit dans le ballon 1 gramme environ du sel à analyser et on fait arriver sur la substance, à l'aide de l'entonnoir, une solution concentrée de potasse à l'alcool. On remplace alors l'entonnoir par le tube communiquant avec la soufflerie, en ayant soin de régler le courant d'air de façon que l'on puisse compter les bulles arrivant par le tube effilé jusqu'au fond du ballon.

Cette disposition permet d'obtenir une ébullition régulière du liquide sans soubresaut ni absorption, et de chasser, à la fin de l'expérience, les dernières traces d'ammoniaque par un courant d'air un peu plus rapide.

En opérant ainsi, on peut effectuer d'excellents dosages en une demi-heure ; les rendements sont presque théoriques.

3° *Dosage des halogènes.* — Toutes les fois que le sel double renfermait le même halogène, j'ai eu recours à la méthode pondérale, après précipitation par le nitrate d'argent.

Lorsque le sel double renfermait deux halogènes précipitant l'un et l'autre par le nitrate d'argent, j'ai employé simultanément la méthode pondérale et la méthode volumétrique ; connaissant le poids total des sels d'argent et le poids de l'argent, j'en déduisais le poids de chacun des halogènes entrant dans la combinaison. Dans le cas des chloriodures j'ai, d'ailleurs, vérifié cette méthode en déterminant dans une première opération le poids $\text{AgCl} + \text{AgI}$, et dans une deuxième opération le poids AgI , le chlorure d'argent ayant d'abord été précipité, puis dissous dans l'ammoniaque.

Dans quelques corps contenant du fluor, cet élément a été dosé par différence.

Mode opératoire. — J'ai remarqué que tous les sels doubles que j'ai préparés sont solubles dans la potasse ; leur dissolution, traitée par l'acide acétique en excès, donne une liqueur absolument limpide et dans laquelle on peut précipiter les halogènes à l'état de sels d'argent.

Pour effectuer un dosage, on dissout 1 gramme environ de la substance dans une solution de potasse à l'alcool, et on étend à 100 cc. Sur 50 cc., additionnés d'un excès d'acide acétique, on précipite les halogènes à l'état de sel d'argent, et on en détermine le poids total.

La deuxième partie de la liqueur, fortement additionnée d'acide acétique, est débarrassée du sel de plomb qu'elle renferme par un courant d'hydrogène sulfuré, et, après filtration et ébullition, on y dose les halogènes à l'aide d'une solution titrée

de nitrate d'argent. Du volume employé, on déduit le poids d'argent : on a donc Ag correspondant à la somme $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, c'est-à-dire tous les éléments voulus pour calculer Cl et Br.

4° *Dosage de l'eau.* — L'eau de cristallisation des sels doubles a été déterminée par la perte que subissent 1 à 2 grammes du composé pulvérisé, chauffés pendant trois heures dans une étuve à 105° .

5° *Expression des résultats.* — Je n'ai considéré la formule d'un corps comme définitivement établie, qu'après avoir obtenu les mêmes résultats analytiques dans cinq ou six préparations différentes ; afin de ne pas encombrer les tableaux, j'ai pris les moyennes de ces données et les ai juxtaposées aux valeurs calculées d'après les formules théoriques.

Les dépôts cristallins ont toujours été soumis à l'examen microscopique avant l'analyse, afin de s'assurer qu'ils n'étaient pas constitués par des mélanges de plusieurs sels.

CHAPITRE II

SELS HALOÏDES DOUBLES DE PLOMB ET D'AMMONIUM

Dans cette seconde partie, je vais décrire les sels doubles ou haloïsels que j'ai obtenus par l'action directe de l'haloïde métallique acide sur l'haloïde ammoniacal basique, en suivant l'ordre adopté dans les classifications chimiques.

1° Fluorure d'ammonium et sels haloïdes du plomb

Le fluorure d'ammonium en solution étendue ne dissout pas les sels haloïdes du plomb ; la solution concentrée bouillante paraît en dissoudre des traces, mais en même temps elle attaque énergiquement les parois du ballon, de sorte qu'il est impossible de prolonger l'opération. Cette première étude n'a donné aucun résultat satisfaisant.

Herty (1) avait déjà obtenu les mêmes résultats négatifs avec le fluorure de potassium, qui est pourtant plus stable que le fluorure d'ammonium.

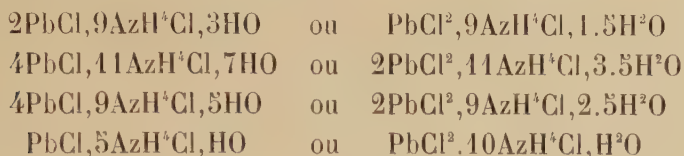
2° Chlorure d'ammonium et sels haloïdes du plomb

A). — *Chlorure d'ammonium et chlorure de plomb.* — André (2), dans une note parue dans les comptes-rendus de l'Académie des Sciences, cite toute une série de chloroplombates d'ammonium obtenus par l'action directe du chlorure de plomb

(1) Herty. — Ann. Journ., t. XIV, p. 107.

(2) André. — C. R. t. XCVI, p. 435.

sur des solutions plus ou moins concentrées de chlorure ammonique. La constitution de ces sels paraît dépendre de lois plus compliquées que celle de Remsen, comme il ressort des formules qu'il leur attribue :



J'ai repris ces expériences en me plaçant dans les mêmes conditions, et je n'ai pu isoler que deux composés bien définis répondant à des formules plus simples, en accord avec la loi de Remsen.

a).— Une première série d'opérations a été faite suivant les indications d'André, en dissolvant à l'ébullition du chlorure de plomb dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque saturée à froid (H^2O 1000^{gr.}, NH^4Cl 3-400^{gr.}). J'ai eu soin de remplacer par de l'eau chaude l'eau qui s'évaporait, afin de maintenir toujours la liqueur dans le même état de concentration.

Lorsque la solution a paru ne plus dissoudre de chlorure de plomb, elle a été filtrée à l'aide d'un entonnoir à filtration chaude, et recueillie dans un vase à précipité, également chauffé ; par un lent refroidissement, elle a laissé déposer des cristaux prismatiques très réfringents, qui ont été lavés à l'aide de solutions de chlorure ammonique peu concentrées (H^2O 1000^{gr.}, NH^4Cl 300^{gr.}), essorés puis desséchés sur des plaques de porcelaine poreuses à 25° environ.

Voici les résultats analytiques ramenés à 100^{gr.} de la substance :

	Trouvé	Calculé pour $\text{AzH}^4\text{Cl}, 2\text{PbCl}^2$
Plomb.	67.2	67.9
Ammonium . . .	3.06	2.9
Chlore	30.1	29.7

Ce composé est donc un chloroplombate d'ammonium répondant à la formule :



Il ne renferme pas d'eau de cristallisation ; traité par l'eau, il se dissocie en donnant un précipité de chlorure de plomb ; la potasse le transforme d'abord en oxychlorure jaune, puis le dissout complètement ; les acides forts le dissolvent facilement en donnant les sels correspondants de plomb et d'ammonium.

Il cristallise dans le système clinorhombique.

b). — Dans une deuxième série d'opérations, j'ai fait dissoudre du chlorure de plomb dans une solution fortement concentrée et bouillante de chlorure ammonique (H^2O 1000, NH^4Cl 1000), ainsi que l'indique André. La solubilité de l'haloïde acide augmente dans des proportions considérables, la liqueur filtrée laisse déposer par lent refroidissement des lamelles très minces, vivement colorées par interférence, et vues en masse à éclat nacré.

Après décantation des eaux mères encore chaudes, elles sont recueillies sur une plaque de porcelaine percée de trous, placée dans un entonnoir à filtration chaude, et lavées plusieurs fois avec des solutions chaudes de chlorure ammonique saturées à froid (H^2O 1000^{gr.}, NH^4Cl 300^{gr.}).

Après dessiccation sur des plaques poreuses légèrement chauffées, ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $2\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{PbCl}^2$
Plomb.	53.5	53.7
Ammonium . . .	8.9	9.3
Chlore	37.1	36.9

Ce chloroplombate d'ammonium correspond donc à la formule :



Il a une constitution analogue au plombate de potassium PbO^2K^2 .

Ce composé se présente en tables rectangulaires anhydres, brillantes, onctueuses au toucher ; la potasse et les acides forts le dissolvent facilement. Il est moins soluble que le précédent dans les solutions de chlorhydrate ammonique.

Il appartient au système quadratique.

Les acides chloroplombiques correspondant à ces deux sels ne sont pas connus ; mais Ditte (1) et Engel (2) ont isolé les chloracides suivants :



En résumé, l'action du chlorure acide de plomb sur le chlorure basique d'ammonium donne naissance à deux composés :



obéissant à la loi de Remsem. Randall (3) avait déjà fait observer que les sels analysés par André devaient être constitués par des mélanges complexes de sels à formules plus simples ; reprenant l'étude des composés formés par l'action directe du chlorure de plomb sur le chlorure ammonique, il a isolé deux corps microscopiquement purs auxquels il attribue des formules identiques à celles des deux sels que j'ai obtenus moi-même.

J'ai d'ailleurs remarqué qu'en dissolvant l'haloïde plombique dans des solutions contenant des quantités d'haloïde ammoniacal, intermédiaires à celles employées dans les précédentes opérations, on obtenait généralement un dépôt cristallin qui,

(1) Engel. — Ann. chim. phys., t. XVII, p. 338.

(2) Ditte. — Ann. chim. phys., t. XXII, p. 551 (5^{me} série).

(3) Randall. — Amer. Jour. chem., t. XV, p. 494.

examiné au microscope, présentait un mélange des deux sels précédemment décrits.

Mais, même dans ces cas, j'ai pu facilement séparer les deux sels en me basant sur leur solubilité différente dans les eaux-mères ; après avoir recueilli le dépôt cristallin par décantation, les eaux-mères encore chaudes sont abandonnées jusqu'à complet refroidissement, afin de leur laisser abandonner la plus grande quantité de cristaux et d'augmenter ainsi leur pouvoir dissolvant. On les porte alors à l'ébullition et on les jette sur la masse cristalline qu'on a eu soin de recueillir sur une plaque de porcelaine percée de trous, placée dans un entonnoir à filtration chaude.

Les cristaux les plus solubles se dissolvent ainsi qu'une partie des autres, et il ne reste sur la plaque de porcelaine que les cristaux les moins solubles, qu'on achève de purifier en recommençant ce lavage par les eaux-mères chaudes d'abord, ensuite par des solutions chaudes de chlorure ammonique peu concentrées ($\frac{200}{1000}$).

Les eaux-mères par lent refroidissement laissent alors déposer en petite quantité ces premiers cristaux, et après décantation la deuxième cristallisation se produit ; on obtient le sel le plus soluble encore impur, on le redissout en chauffant très lentement le ballon dans lequel s'effectue l'opération, on sépare par décantation les cristaux les moins solubles, et cela jusqu'à ce que le sel obtenu soit pur au microscope ; on les lave alors avec des solutions peu concentrées de chlorure ammonique et on les essore.

Ce mode de traitement m'a permis d'obtenir des sels purs ; comme il s'applique à tous les sels doubles qui font l'objet de ce travail, je crois inutile de le décrire à propos de chacun d'eux. Dans tous les cas, les sels n'ont été soumis à l'analyse qu'après que leur examen microscopique a eu montré leur état de pureté complète.

J'attribue à cette méthode l'obtention de composés bien définis à formules simples, pensant avec Randall que les composés isolés par André ne sont que des mélanges constitués par les deux sels précédents, avec un excès de chlorure de plomb ou de chlorure ammonique.

B. — *Chlorhydrate d'ammoniaque et bromure de plomb.* — Le bromure de plomb se dissout très facilement dans les solutions de chlorure ammonique ; mais, quelle qu'en soit la concentration, je n'ai pu obtenir qu'un chlorosel bien défini.

Ce composé appartient au groupe si peu connu des sels haloïdes mixtes.

Les résultats analytiques sont les suivants :

	Trouvé	Calculé Pour $\text{Pb}^2\text{Cl}^1\text{BrAzH}^1$
Plomb . . .	63.4	63.3
Ammonium .	2.7	2.7
Chlore . . .	22.5	21.7
Brome . . .	11.9	12.2

Ils conduisent à la formule :



La constitution intime, le groupement moléculaire est bien difficile à établir ; toutefois, les composés résultant de sa dissociation sembleraient lui faire attribuer la formule : $2\text{PbCl}^2\text{AzH}^1\text{Br}$. En effet, traité par l'eau bouillante, il donne un précipité de chlorure de plomb ; mais ce n'est pas là une raison suffisante.

L'eau, la potasse, les acides forts agissent sur lui comme sur les sels précédents. Il se présente sous la forme de cristaux prismatiques ou de tables losangiques, très réfringents et incolores, du système orthorombique.

C). — *Chlorure d'ammonium et iodure de plomb.* — Plusieurs chloriodures de plomb et d'ammonium sont signalés dans la littérature chimique du plomb.

Wœlckel (1), par une méthode indirecte, a obtenu le composé $2\text{PbI}, 3\text{AzH}^+\text{Cl}$ ou $\text{PbI}^2, 3\text{AzH}^+\text{Cl}$. Il se formerait, quand on ajoute de l'acétate de plomb à une solution bouillante d'un mélange d'iodure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Poggiale (2), en évaporant les eaux-mères de la préparation du chloriodure de plomb, a obtenu le composé :



Par l'action directe du chlorure ammonique sur l'iodure de plomb, je n'ai pu obtenir que deux sels, dont l'un, déjà connu, ne contient pas d'ammoniaque.

a). — L'iodure de plomb est très soluble dans une solution très concentrée de sel ammoniac ; par brusque refroidissement, il se dépose des lamelles orangé constituées par de l'iodure de plomb. Si le refroidissement est très lent, il se forme des aiguilles jaune-soufre qui, à la fin de la cristallisation, sont recouvertes d'autres aiguilles d'un jaune plus clair.

En chauffant doucement la liqueur, on voit que les aiguilles les plus claires se redissolvent, et, en recueillant les aiguilles les moins solubles, on a un composé qui répond aux données analytiques :

	Trouvé	Calculé pour $3\text{PbClI}, \text{H}^2\text{O}$
Plomb. . .	54.6	55.1
Ammonium .	Traces	Néant
Chlore. . .	9.1	9.4
Iode . . .	33.2	33.8
Eau . . .	1.9	1.6

(1) Wœlckel. — Dictionnaire de Wurtz. — Encyclopédie chimique.

(2) Poggiale. — Encyclopédie chimique.

C'est donc un chloriodure de plomb répondant à la formule :



Ce composé avait déjà été isolé par Labouré (1), et plus tard par Field (2) en opérant comme je l'ai fait ; mais leurs analyses n'avaient porté que sur le produit privé de son eau de cristallisation.

Le chloriodure de plomb se présente en belles aiguilles clinorhombiques jaune-soufre ; par la chaleur ou par exposition sur l'acide sulfurique, elles perdent leur eau de cristallisation et prennent alors une teinte jaune d'or. Ces aiguilles anhydres, exposées à l'air humide, fixent de nouveau une quantité d'eau égale à celle qu'elles avaient perdue et reprennent leur teinte primitive.

Elles sont très solubles dans la potasse et les acides forts ; l'eau n'a aucune action sur elles.

b). — Si on abandonne à elles-mêmes, après décantation, les eaux-mères qui ont laissé déposer complètement le chloriodure, une nouvelle cristallisation ne tarde pas à se produire ; on obtient ainsi des aiguilles enchevêtrées d'une coloration beaucoup plus claire ; on les dessèche sur des plaques de porcelaine poreuses.

Pour obtenir un produit bien pur, il faut avoir soin, lorsque les aiguilles se sont formées, de les redissoudre en partie seulement, de décanter et de laisser cristalliser à nouveau, et cela à deux ou trois reprises différentes ; on obtient alors un composé donnant à l'analyse les résultats suivants :

(1) Labouré. — Journal de pharmacie, t. IV, p. 328.

(2) Field. — Soum. of the Chem. Soc., t. LXIII, p. 540.

	Trouvé	Calculé pour $\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{PbI}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
Plomb	37.1	37.6
Ammonium	3.4	3.2
Chlore	6.7	6.4
Iode	46.3	46.1
Eau	6,8	6.5

C'est le corps $\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{PbI}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Pb}(\text{I}^2\text{Cl})\text{AzH}^4, 2\text{H}^2\text{O}$

La formule de constitution de ce sel correspond à celle que Herty (1) attribue à l'iodure double de plomb et de potassium, $\text{PbI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$, en démontrant que les formules plus complexes des corps isolés par Ditte et par Berthelot ne doivent être rapportées qu'à des mélanges.

Le chloriodoplombate d'ammonium se présente en belles aiguilles appartenant au système clinorhombique, à peine colorées en jaune, groupées en faisceaux. Il perd facilement son eau de cristallisation et devient alors jaune plus foncé. Exposé à l'air humide, il fixe de nouveau son eau de cristallisation.

L'eau le dissocie en donnant naissance à des lamelles hexagonales d'iodure de plomb ; la potasse et les acides forts le dissolvent.

D). — *Chlorure d'ammonium et fluorure de plomb.* —

a). — Le chlorydrate d'ammoniaque en solution étendue ne dissout pas le fluorure de plomb. En dissolution très concentrée il en dissout quelque peu après une ébullition prolongée, et, par le refroidissement, il se forme au sein de la liqueur des lamelles nacrées peu abondantes.

Ces lamelles, recueillies avec beaucoup de peine et en opérant sur des quantités considérables de liqueur (4 litres), ne répondent pas à un sel double comme aurait pu le faire croire

(1) Herty. — Am. chem. Jour., t. XIV, p. 107.

leur forme cristalline, qui rappelle celle de beaucoup d'haloïdes du plomb. Elles ne renferment pas d'ammoniaque, ainsi que le montrent les résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé pour PbFCl
Plomb.	79.0	79.1
Ammonium	néant	néant
Fluor (par différence).	7.3	7.2
Chlore.	13.7	13.7

Ce corps est donc un chlorofluorure de plomb :



Ce chlorofluorure de plomb est parfaitement cristallisé en lamelles rectangulaires quadratiques, à aspect nacré, onctueuses au toucher ; elles ne renferment pas d'eau de cristallisation. On peut encore l'obtenir à l'état amorphe en le précipitant des eaux-mères par addition d'eau distillée.

L'eau ne le décompose pas, et on peut l'obtenir très pur par le lavage à l'eau bouillante. La potasse le transforme en un mélange d'oxyfluorure et d'oxychlorure de plomb de couleur rougeâtre ; les acides forts le dissolvent en mettant en liberté de l'acide fluorhydrique qui attaque la porcelaine ; aussi les dosages doivent-ils être effectués dans des capsules de platine.

Berzélius avait déjà obtenu ce corps sous forme de précipité pulvérulent, en ajoutant à une solution de fluorure de sodium une dissolution saturée et bouillante de chlorure de plomb.

3° Bromure d'ammonium et sels haloïdes du plomb

A).— *Bromure d'ammonium et chlorure de plomb.*— Le chlorure de plomb se dissout facilement dans les solutions de bromure ammonique ; deux composés prennent naissance, suivant l'état de plus ou moins grande concentration des liqueurs.

a. — Une solution saturée à froid (H^2O 100^{gr.}, NH^4Br 65^{gr.}) de bromure ammonique et additionnée de chlorure de plomb, donne, par lent refroidissement, de longues aiguilles blanches, formant un feutrage épais au fond du ballon.

Ces aiguilles, recueillies et desséchées sur une plaque poreuse, donnent, à l'analyse, les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé $\text{PbBr}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}, 4\text{H}^2\text{O}$
Plomb.	37.6	37.8
Ammonium	6.1	6.5
Chlore.	13.5	13.0
Brome.	29.7	29.3
Eau.	13.6	13.4

C'est donc un chloriodoplombate d'ammonium répondant à la formule :



Ce composé a la même constitution que l'iodure double de plomb et de potassium signalé par Ditte (1) : $2\text{KI}, \text{PbI}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, et que l'iodure double de plomb et de sodium isolé récemment par Mosnier (2) : $2\text{NaI}, \text{PbI}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

Il se comporte vis-à-vis de l'eau, de la potasse et des acides forts, comme les composés précédemment étudiés. Il appartient au système clinorhombique.

b). — Le chlorure de plomb se dissout en plus grande quantité dans une solution concentrée et bouillante de bromure d'ammonium (H^2O 100^{gr.}, BrNH^4 100^{gr.}). Par refroidissement lent de la liqueur filtrée, il se dépose des lamelles irisées en grande abondance ; ces cristaux, recueillis avec tous les soins déjà indiqués pour assurer leur pureté, ont tout-à-fait l'aspect

(1) Ditte. — Ann. phys. chim., *loc. cit.*

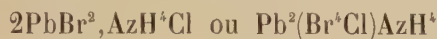
(2) Mosnier. — Bull. Soc. chim., t. XIII-XIV (1895).

de l'acide borique ; ils sont constitués par de larges lamelles rectangulaires quadratiques à éclat nacré, anhydres.

Après dessiccation sur des plaques poreuses, ils ont donné à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $2\text{PbBr}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$
Plomb	52.0	52.5
Ammonium	2.3	2.3
Chlore	4.1	4.5
Brome	41.2	40.6

Cette formule répond au bromochloroplombate d'ammonium :



Traité par l'eau, il se décompose en bromure de plomb et chlorhydrate d'ammoniaque ; il paraît donc y avoir eu transposition totale des halogènes.

La potasse le transforme d'abord en oxybromure jaune, puis le dissout ; les acides forts le dissolvent également.

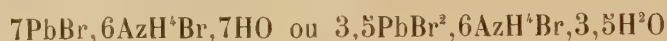
Le premier de ces bromochloroplombates paraît être plus stable que le second. En effet, si on abandonne les eaux-mères contenant quelques lamelles du corps $2\text{PbBr}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$, au bout d'une dizaine de jours on s'aperçoit qu'elles ne renferment plus que des aiguilles blanches du corps $\text{PbBr}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}, 4\text{H}^2\text{O}$; les lamelles ont complètement disparu.

B). — *Bromure d'ammonium et bromure de plomb.* — L'action du bromure de plomb sur le bromure d'ammonium a été également étudiée par André (1).

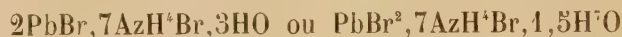
En faisant dissoudre à l'ébullition du bromure de plomb dans une dissolution de bromure d'ammonium saturée à froid,

(1) André. — C. R., t. LXLVI, p. 436. — Ann. phy. chim., t. VII, p. 408.

il a obtenu un premier dépôt de petits mamelons cristallins se ternissant vite à l'air ; il leur attribue la formule :



L'évaporation des eaux-mères lui a donné un deuxième dépôt abondant de petites lamelles moins altérables à l'air, répondant à la formule :



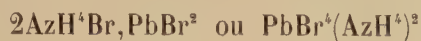
Si on rapproche ces composés de ceux qu'André a obtenus par l'action du chlorure de plomb sur le chlorure ammonique, on est frappé de la dissemblance qui existe entre leurs formules. Pourtant ces deux séries de sels doubles renferment les mêmes éléments métalliques et des halogènes excessivement voisins, le brome et le chlore. De plus, comme l'a observé André lui-même, les deux composés qui prennent naissance dans les solutions concentrées ont la même structure cristalline, et pourtant ils n'ont aucune analogie de formule.

J'ai repris cette étude, et en purifiant soigneusement les sels obtenus, j'ai constaté que leur composition était très simple et répondait à la loi de Remsen.

a). — Dans une première série d'expériences, j'ai fait dissoudre du bromure de plomb dans des solutions peu concentrées de bromure ammonique (H^2O 100^{gr.}, BrNH^+ 65^{gr.}), en ayant soin de ne pas atteindre l'ébullition. Au bout de quelques jours, les liqueurs ont laissé déposer de belles aiguilles blanches formant feutrage, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $2\text{AzH}^+\text{Br}, \text{PbBr}^2$
Plomb	36.6	36.7
Ammonium	5.9	6.3
Brome	56.9	56.8

La formule de ce bromoplombate d'ammonium est donc :



elle correspond absolument au composé dérivé du chlorure de plomb et du chlorure d'ammonium $\text{PbCl}^4(\text{AzH}^4)^2$ précédemment décrit.

L'eau, la potasse, les acides forts réagissent sur ce corps comme sur les sels doubles précédents. Il cristallise dans le système clinorhombique.

Il faut avoir soin de ne pas saturer la liqueur de bromure de plomb, sans cela les aiguilles que l'on obtient sont toujours mélangées de lamelles appartenant à un autre composé qui se forme en liqueur concentrée.

b). -- Ce deuxième bromosel s'obtient avec la plus grande facilité quand on opère en solution concentrée de bromure ammonique (H^3O 100^{gr.}, BrNH^4 120^{gr.}).

Par le refroidissement des liqueurs il se forme un dépôt de magnifiques lamelles irisées, offrant l'aspect et le toucher onctueux de l'acide borique.

Soigneusement purifiées, elles répondent à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $2\text{PbBr}^2, \text{AzH}^4\text{Br}$
Plomb.	49,3	49,7
Ammonium	2,4	2,1
Brome.	48,4	48,6

Ces cristaux constituent donc un nouveau bromoplombate d'ammonium, de formule :



identique au composé correspondant, qui s'obtient dans les mêmes conditions : $\text{Pb}^2\text{Cl}^5\text{AzH}^4$.

Il cristallise en lamelles rectangulaires, quadratiques ; l'eau le dissocie, la potasse, les acides forts le dissolvent.

Les deux haloïdes que je viens d'étudier obéissent à la loi de Remsen.

C). — *Bromure d'ammonium et fluorure de plomb.* — a). — Les dissolutions étendues de bromure d'ammonium ne dissolvent pas le fluorure de plomb. Les dissolutions très concentrées en dissolvent une certaine quantité ; le refroidissement des liqueurs n'a donné que des cristaux de bromure ammonique, renfermant environ $\frac{2}{1000}$ de fluorure de plomb, mais ne constituant pas une combinaison définie (1). Pourtant, si on additionne d'eau la solution mère, il se forme un précipité blanc, sans structure cristalline apparente, ayant la constitution d'un bromofluorure de plomb : PbBrCl comme le montre l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour PbFClBr
Plomb.	67.5	67.6
Brome.	26.3	26.1
Fluor (par différence).	6.2	6.4

Je n'ai pu obtenir ces sels à l'état cristallin, comme le composé correspondant PbFCl .

L'eau n'a aucune action sur lui, la potasse le transforme d'abord en un mélange d'oxybromure et d'oxyfluorure de couleur rougeâtre ; les acides forts le dissolvent avec dégagement d'acide fluorhydrique qui attaque la porcelaine ; il faut opérer les dosages dans des capsules de platine.

(1) *Nota.* — Ces cristaux paraissent appartenir au système rhomboédrique, bien que je n'aie pu constater la présence de l'axe ; réduits, en poudre, ils polarisent la lumière. Ils se groupent de façon à constituer de belles étoiles à 3, 4 ou 5 branches.

D). — *Bromure d'ammonium et iodure de plomb.* — L'iodure de plomb est très soluble dans les solutions de bromure ammonique, et, suivant l'état de concentration des liqueurs, deux sels doubles peuvent prendre naissance.

a). — Si la dissolution de bromure ammonique est peu concentrée ($\frac{300}{1000}$) on obtient par refroidissement un dépôt de longues aiguilles, à peine colorées en jaune, formant un feutrage emprisonnant les eaux-mères. Ces aiguilles, purifiées et deséchées sur des plaques poreuses, donnent les résultats analytiques suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{I}^2\text{Pb}, \text{AzH}^4\text{Br}, 2\text{H}^2\text{O}$
Plomb.	34.3	34.9
Ammonium.	3.3	3.04
Brome.	43.2	42.6
Iode	43.0	43.4
Eau.	6.2	6.08

correspondant à la formule



J'ai déjà obtenu le composé $\text{I}^2\text{Pb}, \text{AzH}^4\text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$. Herty (1) a isolé un iodure double de formule analogue $\text{PbI}^3\text{K}, 2\text{H}^2\text{O}$, Hantz (2) a obtenu le composé $\text{MnCl}^3\text{AzH}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, et Saunders (3) le composé $\text{MnCl}^3\text{K}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Ce bromiodoplombate d'ammonium perd facilement son eau de cristallisation et devient alors jaune d'or; il la reprend avec la plus grande facilité; l'eau le dissocie avec formation de lamelles hexagonales d'iodure de plomb; il est soluble dans la potasse et les acides forts.

(1) Herty. — Ann. chem. Jour., t. XIV, p. 127.

(2) Hantz. — Lieb. Ann. chem., t. LXVI, p. 285.

(3) Saunders. — Ann. chem. Journ.

Il cristallise dans le système clinorhombique.

b). — Si la dissolution de bromure ammonique est plus concentrée ($\frac{1000}{1000}$), l'iodure de plomb s'y dissout en plus grande quantité, et, par le refroidissement, les liqueurs laissent déposer de belles lamelles jaunes à éclat nacré; ces cristaux, soigneusement purifiés, répondent à l'analyse suivante :

	Trouvé	Calculé pour $2\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Br}$
Plomb.	41.0	40.5
Ammonium	1.9	1.7
Brome	50.3	50.1
Iode	7.4	7.9

Leur formule est donc :



Cet iodobromoplombate cristallise en lamelles rectangulaires quadratiques; il présente donc la même structure cristalline et la même constitution chimique que les composés déjà isolés :



La lumière lui fait subir une légère décomposition : l'eau le dissocie, la potasse et les acides forts le dissolvent. Ces deux nouveaux haloïdes suivent encore la loi de Remsen.

4° Iodure d'ammonium et sels haloïdes du plomb.

On trouve signalés dans la littérature chimique du plomb plusieurs iodoplombates d'ammonium.

Ditte (1), dans ses recherches sur les combinaisons de l'iodure de plomb et des iodures alcalins, a d'abord obtenu, en

(1) Ditte. — C. R., t. 92, p. 1343; *Ann. phys. chim.*, t. XXIV (5^e série).

mettant en contact les deux haloïdes, l'iodure double de plomb et de potassium $\text{PbI}, \text{KI}, 4\text{HO}$ ou $\text{PbI}^2, 2\text{KI}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Après avoir étudié la dissociation de ce composé par l'eau, il ajoute : « Des phénomènes absolument identiques se produisent quand on remplace l'iodure de potassium par ceux de sodium et d'ammonium. Ici encore, il peut se former des combinaisons à équivalents égaux des deux sels mis en présence. » Mais aucune analyse ne vient prouver l'exactitude de ce fait.

Faut-il en conclure que le composé $\text{PbI}, \text{AzHI}^2, 4\text{HO}$ ou $\text{PbI}^2, 2\text{AzH}^4\text{I}, 4\text{H}^2\text{O}$ ait été réellement obtenu par Ditte ?

Field (1) et Mosnier (2), qui ont aussi étudié les iodures doubles de plomb et d'ammonium, le signalent comme ayant été isolé par ce chimiste, mais ne paraissent pas l'avoir obtenu eux-mêmes.

Quant à moi, je n'ai pu obtenir cette combinaison, pas plus en suivant le mode opératoire de Ditte, qu'en variant les expériences de toutes les façons possibles. J'ai toujours obtenu le même sel double :



L'iodure double $3\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}$ avait déjà été isolé par Field (3), qui avait observé qu'on obtenait toujours ce même composé quand on dissolvait dans une solution d'iodure d'ammonium, soit du fluorure, soit du chlorure, soit du bromure, soit de l'iodure de plomb.

Mosnier (4), par l'action directe de l'iodure de plomb, sur

(1) Field. — *Journal of the Chemical society*, t. LXIII, p. 540.

(2) Mosnier. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIII-XIV, p. 619 (1895).

(3) Field. — *Loc. cit.* — Analyses faites sur le produit privé de son eau de cristallisation.

(4) Mosnier. — *Loc. cit.*

l'iodure d'ammonium, a obtenu la même combinaison, en aiguilles jaunes, et lui attribue la formule :



J'ai pu constater que les expériences de Field étaient bien exactes ; l'action d'un haloïde quelconque du plomb sur l'iodure d'ammonium donne, dans tous les cas, un même composé, contenant le même nombre de molécules d'eau de cristallisation, et répondant à la formule de Mosnier $3\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$. Il cristallise en longues aiguilles jaunes, appartenant au système clinorhombique.

En étudiant la dissociation de ce sel et les conditions de sa formation, j'ai pu noter quelques phénomènes très curieux.

Sa dissociation par l'eau suit parfaitement la loi qu'en a donnée Ditte, c'est-à-dire qu'à toute température, la liqueur surnageant le sel contient une quantité minimum d'iodure ammonique. Ainsi, si on ajoute de l'eau à un grand excès du sel placé dans l'appareil à dissolution imaginé par Diacon (1), il y a décomposition partielle.

La liqueur surnageante, prélevée au bout d'un temps convenable, renferme, à la température constante de $18^{\circ}4$ (température de l'eau courante), 62 gr. 7 pour mille d'iodure d'ammonium.

Si l'on ajoute de l'eau distillée à la liqueur, une autre partie du sel se dissocie, et lorsque l'équilibre est établi à nouveau, on trouve encore que 62 gr. 7 pour 1000 d'iodure d'ammonium limitent la dissociation à $18^{\circ}4$.

Je ferai remarquer qu'un même volume d'eau dissoudrait à cette température un poids d'iodure d'ammonium douze ou quinze fois plus considérable.

Mais ce ne sont pas seulement les solutions d'iodure ammo-

(1) Diacon.— Thèse de doctorat (1864).

nique qui ne dissocient pas l'iodure double ; j'ai observé que des solutions d'haloïdes alcalins quelconques ne décomposent pas ce sel, alors que des dissolutions d'haloïdes métalliques ou d'oxysels alcalins le dissocient immédiatement.

J'ai pensé, tout d'abord, qu'il y avait une relation étroite entre les poids d'haloïdes alcalins qui empêchent la dissociation et le poids d'iodure ammonique qui la limite.

Les recherches entreprises à ce sujet m'ont démontré qu'il n'en était pas ainsi : il n'y a aucun rapport moléculaire simple entre ces diverses valeurs. Alors que 62 gr. 7 d'iodure d'ammonium limitent la dissociation du sel double à 18°4, il faut environ 161 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque ou 120 grammes de bromure de potassium pour éviter toute décomposition.

Une autre observation assez intéressante est la suivante : l'iodure double se dissout par la chaleur dans une dissolution de bromure d'ammonium ; la liqueur filtrée laisse déposer par refroidissement le composé $\text{PbI}^2, \text{AzH}^4\text{Br}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Il se dissout de même dans une dissolution de sel ammoniac, et la liqueur, par refroidissement, laisse déposer des aiguilles d'aspect différent, répondant à la formule :



Enfin, chacun de ces deux derniers composés, ou même un mélange des deux, dissous dans une solution d'iodure d'ammonium régénèrent les aiguilles primitives, $3\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Donc, quel que soit l'haloïde du plomb employé, il se forme toujours de l'iodure de plomb, et celui-ci, une fois formé, s'unit toujours à l'haloïde ammoniacal dont la masse en présence est la plus considérable.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

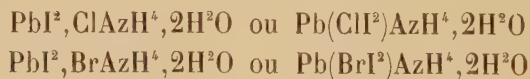
Les sels doubles haloïdes que j'ai pu isoler dans le courant de ce travail, répondent tous à la loi de Remsen, comme le faisait prévoir l'analogie indiscutable qui existe entre les haloïdes ammoniacaux et les autres haloïdes alcalins.

Ils appartiennent à cette catégorie de corps que l'on peut appeler des haloïsels, à cause de leur analogie avec les oxy-sels.

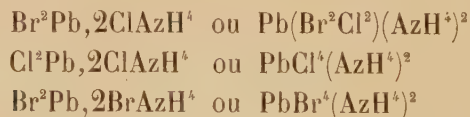
Les uns peuvent être rangés en deux groupes, répondant aux formules générales :



Corps du premier groupe :

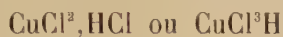


Corps du deuxième groupe :



Le premier groupe comprend des sels qui dériveraient de l'acide PbX^3H ; malheureusement les chlorures acides du plomb ne sont pas connus. Mais un métal très voisin du p lomb,

le cuivre, s'unit à l'acide chlorhydrique en donnant, d'après Engel (1), la combinaison :



qui peut être considéré comme le type acide du premier groupe.

Le deuxième groupe comprend des sels qui dériveraient de l'acide hypothétique PbX^3H^2 . Ici encore on ne connaît aucun composé semblable du plomb ; mais Engel (2) a isolé le composé :



et Ditte (3) le composé :

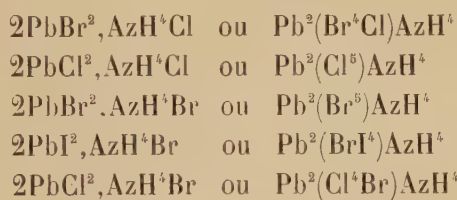


Or, on sait que le mercure doit être rapproché du cuivre et du plomb.

Les autres sels doubles forment un troisième groupe répondant à la formule générale :



Il comprend les corps suivants, de beaucoup les plus nombreux :

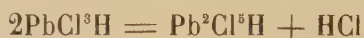


(1) Engel. — Ann. phys. chim., *loc. cit.*

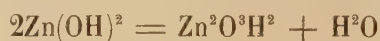
(2) *Id.* — *Ibid.*, *loc. cit.*

(3) Ditte. — Ann. phys. chim. (5^{me} série), t. XXII.

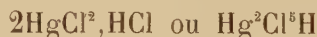
Ces haloïsels doivent être rapprochés des oxysels dérivés des polyacides ; on peut concevoir, par exemple, que deux molécules de l'acide type PbCl^3H se soient soudées à elles-mêmes par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique, en donnant :



de même que deux molécules d'hydrate de zinc peuvent se souder, en donnant un hydrate moins riche en hydrogène :

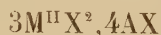


Ici encore, les recherches de Ditte viennent confirmer cette manière de voir ; parmi les chlorhydrates de chlorure de mercure qu'il a isolés, on trouve le composé :



qui peut être considéré comme l'acide type de cette série de sels.

Enfin, un dernier groupe comprend un seul corps, répondant à la formule générale :



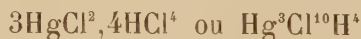
c'est le composé :



qui dérive de l'acide hypothétique :



Ditte a isolé un troisième composé acide de formule analogue :



que l'on peut faire dériver de l'acide normal $\text{HgCl}^2, 2\text{HCl}$ de la façon suivante :



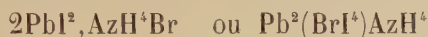
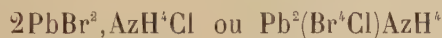
Il me semble que les rapprochements que je viens de faire apportent quelques arguments nouveaux en faveur de la théorie des haloïseis de Boullay et de Remsen.

En examinant les conditions de formation des haloïseis on peut encore formuler l'observation suivante : l'action d'un haloïde plombique sur la dissolution d'un haloïde ammoniacal donne généralement naissance à deux combinaisons différentes, suivant que la concentration des liqueurs est plus ou moins grande.

L'haloïseil qui se dépose de la solution la plus concentrée appartient, sauf une exception, au type :



Exemples :



Seul, le composé $\text{PbCl}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$, qui se dépose dans les mêmes conditions, fait exception à la règle.

Tous ces corps, y compris $\text{PbCl}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$, cristallisent en lamelles rectangulaires anhydres, dérivant du système quadratique.

L'haloïseil qui se dépose de la solution la moins concentrée, répond à une des formules types simples :



Exemples :



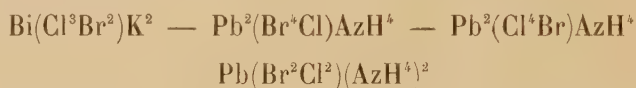
Le composé $2\text{PbCl}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$ fait exception à cette règle ; mais tous ces corps, y compris $2\text{PbCl}^2, \text{AzH}^4\text{Cl}$, cristallisent générale-

ment en longues aiguilles enchevêtrées clinorhombiques, ou plus rarement en cristaux prismatiques appartenant au système orthorhombique ; ils renferment assez souvent de l'eau de cristallisation.

L'eau les dissocie tous, à quelque groupe qu'ils appartiennent.

Quelle est la structure moléculaire de ces corps ? Cette structure est évidemment très simple dans les haloïdes ayant un même élément halogène ; mais lorsqu'on se trouve en présence d'un composé mixte, il est beaucoup plus difficile de se prononcer sur le groupement des atomes.

Aussi vaudrait-il peut-être mieux, au lieu d'écrire ces corps sous forme de sel double, comme l'a fait Atkinson pour le composé $\text{Bi}(\text{Cl}^3\text{Br}^2)\text{K}^2$, grouper dans une même parenthèse les atomes d'halogènes et écrire, par exemple :



De cette façon on ne fait aucune hypothèse sur la constitution intime du sel haloïde mixte.

On peut pourtant établir, dans certains cas particuliers, que la composition du sel double mixte est sous la dépendance de la masse de l'haloïde basique agissant. Ainsi, j'ai pu démontrer que l'iodure double $3\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$ dissous dans une solution chaude de bromure d'ammonium se transforme en :



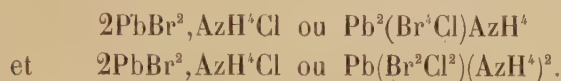
et dans une dissolution chaude de chlorure d'ammonium en :



Ces deux corps à leur tour, dissous dans une solution d'iodure d'ammonium, régénèrent le composé $3\text{PbI}^2, 4\text{AzH}^4\text{I}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Dans d'autres cas, la masse de l'haloïde basique paraît

n'avoir aucune influence. Ainsi, du bromure de bismuth dissous dans une solution saturée de chlorure de potassium donne le composé $\text{BiCl}^3, 2\text{KBr}$ (1); du bromure de plomb dissous dans du chlorure d'ammonium, le composé $2\text{PbCl}^2, \text{AzH}^4\text{Br}$ ou $\text{Pb}^3(\text{Cl}^4\text{Br})\text{AzH}^4$; du chlorure de plomb dissous dans du bromure d'ammonium donne les deux combinaisons :



On peut donc simplement conclure de ces quelques exemples que la formation du sel haloïde mixte est sous l'influence de la nature du métal, et aussi sous l'influence des masses relatives des sels réagissants.

Enfin, il est à remarquer que les fluorures de plomb et d'ammonium ne paraissent pas se combiner directement entre eux, tout au moins dans les conditions où mes expériences ont été faites.

Néanmoins, dans quelques cas où le fluorure de plomb réagit sur les autres haloïdes alcalins ammoniacaux sans donner de sel double, il peut y avoir mutation partielle des halogènes du plomb; on obtient alors de nouveaux sels plombiques mixtes, tels que les chlorofluorure et chlorobromure de plomb.

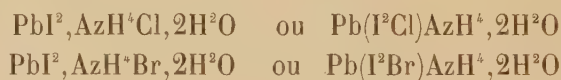
(1) Atkinson. — *Loc. cit.*

CONCLUSIONS

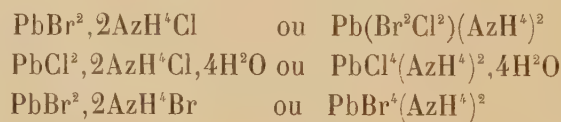
Voici les conclusions que je crois pouvoir tirer de cette étude :

1° Les haloïdes du plomb se combinent aux haloïdes ammoniacaux en formant quatre groupes de composés :

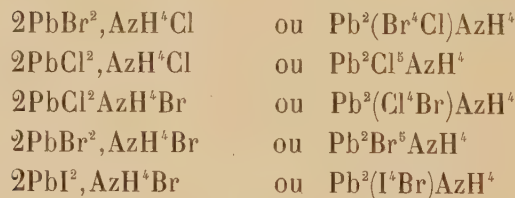
1^{er} Groupe :



2^{me} Groupe :



3^{me} Groupe :



(Les sels constituant ces trois premiers groupes ont tous été isolés par moi) (1).



2° Ce dernier composé avait déjà été préparé par Field et par Mosnier ; j'ai étudié sa dissociation et les conditions de sa formation.

(1) Randall avait déjà isolé $\text{PbCl}^2\text{AzH}^4$ et $\text{Pb}^2\text{Cl}^5\text{AzH}^4$

3° Il ressort nettement des formules que j'ai données, que les sels haloïdes doubles du plomb et de l'ammonium suivent la loi de Remsen.

4° J'ai isolé le bromofluorure de plomb ; j'ai obtenu, à l'état cristallisé, le chlorofluorure de plomb que Berzélius avait préparé à l'état amorphe ; j'ai déterminé l'eau de cristallisation du chloriodure de plomb et lui ai donné la formule $3\text{PbICl}, \text{H}^2\text{O}$.

5° Je crois avoir apporté quelques arguments nouveaux à la théorie des haloïsels de Boullay et de Remsen, par le rapprochement des chloroacides du mercure isolés par Ditte des haloïsels du plomb que j'ai pu isoler dans le courant de ce travail.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 21 novembre 1896.
Le Recteur de l'Académie,
J. GÉRARD.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 21 novembre 1896.
Le Directeur,
JEANJEAN.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- Comptes-rendus, t. XCI, p. 1024. Sur les chlorhydrates de chlorures métalliques BERTHELOT.
- Comptes-rendus, XCI, p. 353. Sur les chlorhydrates de chlorure de mercure DITTE.
- Comptes-rendus, t. XCII, p. 1341. Sur la combinaison de l'iodure de plomb avec les iodures alcalins DITTE.
- Comptes-rendus, t. XCVI, p. 435. Sur les chlorures doubles de plomb et d'ammonium ANDRÉ.
- Comptes-rendus, t. XCVII, p. 44. Sur les chlorures d'étain DITTE.
- Comptes-rendus, t. XCVIII. Chlorure de cuivre et acide chlorhydrique LE CHATELIER.
- Comptes-rendus, CX, p. 174. Préparation de l'acide bromhydrique RECOURA.
- Comptes-rendus, t. CXIV, p. 747. Action FlK, FlH sur les chlorures anhydres. POULENC.
- Bulletin de la Société chimique, t. X, p. 670. Recherches sur les sels doubles halogènes. I. REMSEN.
- Bull. Soc. chim., t. XLIII, p. 643. Sur quelques composés d'antimoine et de bismuth renfermant des halogènes ATKINSON.
- Bull. Soc. chim., t. X, p. 670. Sels doubles halogénés de l'étain G. RICHARDSON
- Bull. Soc. chim., t. X, p. 672. Sels doubles halogénés du plomb HERTY.
- Bull. Soc. chim., t. X, p. 675. Sur quelques sels doubles halogénés du manganèse. SAUNDERS.

Bull. Soc. chim., t. X, p. 677. Sur quelques sels doubles halogénés de l'antimoine	SAUNDERS.
Bull. Soc. chim., t. X, p. 678. Sels doubles halogénés du bismuth	P. BRIGHAM.
Bull. Soc. chim., t. X, p. 680. Action de quelques haloïdes alcalins sur les haloïdes du plomb et du bismuth	FIELD.
Annales de chimie et de physique, t. XXXIV, p. 337. Lettre à Gay-Lussac, 1827	VON BOMSDORF
Ann. chim. phys., t. XXXIV, p. 337. Mémoires sur les iodures doubles, 1827	BOULLAY.
Ann. chim. phys., t. XXXV, p. 68. Lettre à Gay-Lussac sur quelques combinaisons particulières, 1827	LIEBIG.
Ann. chim. phys., t. XXIII, p. 402. Recherches sur les sels doubles renfermant le même élément halogéné.	BERTHELOT.
Ann. chim. phys., t. XXII, p. 551. Action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures métalliques. . .	DITTE.
Ann. chim. phys., t. XXII, p. 559. Action réciproque des sels haloïdes alcalins et minéraux . .	DITTE.
Ann. chim. phys., t. X, p. 424. Sur des chlorhydrates de chlorure de zinc	ENGEL.
Ann. chim. phys., t. XIII, p. 370. Solubilité des chlorures en présence de l'acide chlorhydrique.	ENGEL.
Ann. chim. phys., t. XXIII, p. 88. Bromhydrate de bromure de cadmium	BERTHELOT.
Ann. chim. phys., t. XXIX, p. 201. Sels doubles (10 mémoires)	BERTHELOT.
Ann. chim. phys., t. XLVII, p. 35. Recherches sur les fluorures métalliques	FREMY.
Journal de pharmacie et de chimie, t. XXIX, p. 277. Sur les relations d'isomorphisme qui existent entre les métaux du groupe de l'azote	NICKLÈS.
Journ. phar. chim., t. XXX, p. 491. Sur un chlorobromure de bismuth et d'ammonium	NICKLÈS.
Journ. pharm. chim., t. XXX, p. 321. Sur de nouveaux iodosels à base de bismuth et d'antimoine.	NICKLÈS.

Journ. pharm. chim., t. XXXVIII, p. 156. Sur quelques sels doubles formés par l'iodure d'antimoine.	SCHÆFFER.
Répertoire de chimie pure. t. II, p. 1860. Iodures doubles avec les iodures doubles d'ammonium, etc.	NICKLÈS.
Journ. of the chem. soc., t. LXIII, p. 540. Action de quelques haloïdes alcalins sur les haloïdes du plomb et du bismuth.	FIELD.
American chemical Journal, t. XIV, p. 81. Recherches sur les sels doubles haloïdes	I. REMSEN.
Am. chem. jour., t. XIV, p. 91. Sur les sels doubles halogénés de l'étain	G. RICHARDSON.
Am. chem. journ., t. XIV, p. 107. Sels doubles halogénés du plomb	HERTY.
Am. chem. journ., t. XIV, p. 127. Sels doubles halogénés du manganèse	SAUNDERS.
Am. chem. journ., t. XIV, p. 164. Sels doubles halogénés de l'antimoine.	SAUNDERS.
Am. chem. journ., t. XIV, p. 164. Sels doubles halogénés du bismuth.	P. BRIGHAM.
Jahrsbericht der Chemie, p. 411 (1883). Chlorobromure d'antimoine et de potassium	ATKINSON.
Jah. der Chem. p. 222 (1857). Chlorure d'étain et de potassium	RAMMELSBERG.
Recherches sur la solubilité des mélanges salins. Thèse de doctorat, Montpellier 1864	E. DIACON.
Etudes de quelques nouveaux iodures doubles de bismuth et de potassium. Thèse. Montpellier 1890.	C. ASTRE.
A System of inorganic chemistry.	RAMSAY.
Principes de chimie	NAQUET.
Chimie inorganique. Article plomb	PELOUZE et FREMY.
Chimie inorganique. Article plomb	FREMY.
Dictionnaire de Wurtz. Article plomb	WURTZ.

